

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031629

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C07C 68/04

B01J 31/12

C07C 69/96

// C07B 61/00

(21)Application number : 11-201199

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 15.07.1999

(72)Inventor : SAKAKURA TOSHIYASU
SAI JUNTETSU
MASUDA TAKASHI
SAKO TAKESHI**(54) PRODUCTION OF CARBONIC ESTER FROM CARBON DIOXIDE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbonic ester useful as a raw material or the like for e.g. production of polycarbonates, with an extremely inexpensive carbonylation agent having no toxicity and corrosiveness and a catalyst easy in handling by reacting carbon dioxide with an acetal compound in the presence of a tin oxide.

SOLUTION: This compound is obtained by reacting carbon dioxide with an acetal compound such as acetonedimethylacetal in the presence of a tin oxide such as dibutyltin oxide, preferably in the presence of a Lewis acid such as a compound of the formula: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (Et is ethyl), preferably at 80–200° C for 1–100 h. The amount of the above tin oxide to be used as a catalyst is preferably 1/10,000 to 1/50 mol per mol of the above acetal compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3128576

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31629

(P2001-31629A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 7 C 68/04		C 0 7 C 68/04	A 4 H 0 0 6
B 0 1 J 31/12		B 0 1 J 31/12	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 69/96		C 0 7 C 69/96	Z
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-201199	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成11年7月15日 (1999.7.15)	(72) 発明者	坂倉 俊康 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	崔 準哲 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	220000390 工業技術院物質工学工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素から炭酸エステルを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 毒性、腐食性がなく極めて廉価に得られる二酸化炭素をカルボニル化剤とし、かつ、取扱いの容易な触媒を用いて実施しうる、工業的に有利な炭酸エステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 金属酸化物の存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させる炭酸エステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物の存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 金属酸化物がスズの酸化物である請求項 1 記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項 3】 ルイス酸の存在下に二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二酸化炭素を用いる炭酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭酸エステルは、ポリカーボネート製造等の原料、オクタン価向上のためのガソリン添加剤、排ガス中のパーティクルを減少させるためのディーゼル燃料添加剤、アルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤等として有用な化合物である。従来の炭酸エステルの製造方法としてはまず、ホスゲンをカルボニル化剤としてアルコールと反応させる方法があげられるが、この方法では、極めて毒性が強く腐食性も有するホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵など取り扱いに注意が必要であり、製造設備の維持管理や廃棄物処理、作業員の安全性確保などのために多大なコストがかかっていた。また、一酸化炭素をカルボニル化剤としてアルコール及び酸素と反応させる酸化的カルボニル化法も知られているが、この方法においても猛毒の一酸化炭素を高压で用いるために作業員の安全性確保等のために注意が必要であり、また、一酸化炭素が酸化して二酸化炭素を生成するなどの副反応が起こる欠点があった。このため、より安全かつ廉価に炭酸エステルを製造する方法の開発が要望され、二酸化炭素をカルボニル化剤としてアルコールと反応させる方法が提案された (Applied Catalysis 誌、1996 年、142 巻、L1 頁; Collect. Czech. Chem. Commun. 誌、1995 年、60 巻、687 頁等)。しかし、いずれの方法もターンオーバー数が 2、3 程度と触媒活性が極めて低く、生成する水が触媒を分解して反応を阻害するなどの問題があった。また、二酸化炭素とカルボン酸オルトエステルとの反応から炭酸エステルを製造する

方法も提案されている (特開平 7-244010 号) が、原料が高価であり、収率も十分でなく工業的实施には課題があった。

【0003】 これに対し、本発明者らは金属アルコキシドの存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させて炭酸エステルを製造する方法を提案した (特許第 2852418 号及び特願平 11-62606 号)。この方法は毒性、腐食性がなく極めて安価に得られる二酸化炭素をカルボニル化剤として用いる方法であり、工業的に有利な方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、さらに上記の炭酸エステルの製造方法を改良し、毒性、腐食性がなく極めて廉価に得られる二酸化炭素をカルボニル化剤とし、かつ、取扱いの容易な触媒を用いて実施しうる、工業的に有利な炭酸エステルの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記従来法の問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、二酸化炭素とアセタール化合物とをある種の金属酸化物の存在下に反応させると目的の炭酸エステルが得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1) 金属酸化物の存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法、(2) 金属酸化物がスズの酸化物である (1) 項記載の炭酸エステルの製造方法、及び (3) ルイス酸の存在下に二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする (1) 又は (2) 項記載の炭酸エステルの製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明においては、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させて炭酸エステルを製造する。本発明で用いることのできるアセタール化合物は、下記一般式 (I) で表わされるものである。

【0007】 一般式 (I)



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はジアルキルアミノ基を表わし、 R^3 はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表わす。)

【0008】 一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表わされるアルキル基は好ましくは低級アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 1~4 である。具体的には例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチルなどが挙げられる。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数 7~20、さらに好ましくは 7~12 であり、例えばベンジル、フェネチルなどが挙げられる。 R^1 、 R^2 及び R^3 で表わされるアリール基は好ましくは炭素数 6~14、さらに好ましくは 6~10 であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどが挙げられる。また、 R^1 及び R^2 で表わされるジアルキルアミノ基は、好ましくは低級アルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。

【0009】 このようなアセタール化合物として、より具体的には、例えばベンズアルデヒド ジメチルアセタール、アセトアルデヒド ジメチルアセタール、ホルムアルデヒド ジメチルアセタール、アセトン ジメチルアセタール、アセトン ジエチルアセタール、アセトン

ジベンジルアセタール、ジエチルケトン ジメチルアセタール、ベンゾフェノン ジメチルアセタール、ベンジルフエニルケトンジメチルアセタール、シクロヘキサノン ジメチルアセタール、アセトフェノンジメチルアセタール、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4, 4-ジメトキシ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、ジメチルアセトアミド ジメチルアセタール、ジメチルホルムアミド ジメチルアセタール、ジメチルホルムアミド ジエチルアセタール、ジメチルホルムアミド ジベンジルアセタールなどが挙げられる。

【0010】本発明の反応は、金属酸化物を用いてその存在下で行うことができる。金属酸化物の金属原子としては特に制限はないが、スズが好ましい。本発明方法においては、下記一般式 (II) で表わされるものが好適に用いられる。

【0011】一般式 (II)

$(R^4)_2MO$

(式中、 R^4 はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基を表わし、Mは金属原子を表わす。)

【0012】 R^4 で表わされるアルキル基は、鎖状、環状のいずれでもよく、直鎖でも分枝鎖でもよいが、好ましくは低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~4である。具体的には例えば、メチル、エチル、n-ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数7~12であり、具体的にはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、2-ナフチルエチルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアルケニル基は好ましくは炭素数2~10であり、鎖状、環状のいずれでもよい。具体的には例えばシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、ビニル、アリルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアリール基は、好ましくは炭素数6~14であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどが挙げられる。Mで表わされる金属原子としては、特に制限はないが、スズが好ましい。また、これらの金属酸化物は式 (II) を単位とする会合体であってもよい。以下に金属酸化物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】 Me_2SnO

Et_2SnO

$i-Pr_2SnO$

Bu_2SnO

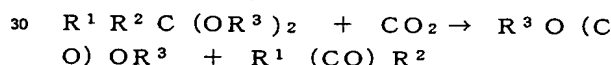
Ph_2SnO

(Me:メチル、Et:エチル、i-Pr:イソプロピル、Bu:n-ブチル、Ph:フェニル)

【0014】また、本発明においては、助触媒としてハロゲン化物を用いることもできるが、本発明においてはこれは必ずしも必要ではない。このようなハロゲン化物の例としては、四級ホスホニウム塩、四級アンモニウム

塩、アルカリ金属塩又はビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウム塩が挙げられる。四級ホスホニウム塩としては、テトラアルキルホスホニウム塩、テトラアリールホスホニウム塩などを用いることができ、具体的には例えば、テトラブチルホスホニウム塩、テトラオクチルホスホニウム塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としてはテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩などを用いることができ、具体的には例えば、テトラブチルアンモニウム塩、テトラオクチルアンモニウム塩、ミリスチルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。アルカリ金属塩としては、例えばカリウム塩、ナトリウム塩などが挙げられる。このようなハロゲン化物のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられるが、ヨウ素原子が好ましい。ハロゲン化物としてアルカリ金属塩を用いる場合は、溶解度が低いので、ホスト化合物としてクラウンエーテル化合物、クリプタンド等を共存させることが好ましく、クラウンエーテル化合物を共存させることがさらに好ましい。クラウンエーテル化合物としては、例えば9-クラウン-3、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6などが挙げられ、置換基を有してもよい。また、このようなクラウンエーテル化合物とリチウム、ナトリウム、カリウムなどの錯化合物を用いることもできる。クリプタンドについては、具体的には例えば[2. 2. 1]-クリプタンド、[2. 2. 2]-クリプタンドなどが挙げられ、これらの金属イオンとの錯体を用いることもできる。

【0015】本発明の製造方法における反応は次式で表わすことができる。



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は前記と同じ意味をもつ。)

【0016】本発明における二酸化炭素とアセタール化合物の反応の反応温度は特に制限はないが、通常、室温~300℃、好ましくは80~200℃で、1~100時間行う。反応圧は、特に制限なく、反応に使用する耐圧装置の製造コストなどによって定められる。収率の点からはより高圧ほど好ましい。

【0017】溶媒としては、好ましくは一般式 (III)



(式中、 R^3 は前記と同じ意味を持つ。) で表わされるアルコール類が用いられ、具体的にはメタノール、エタノール等が挙げられる。アルコール類の使用量は、アセタール化合物1モルに対して0.5~1000モルであることが好ましい。本発明方法において、未反応のアセタール化合物は反応系から回収して再使用することができる。また、本発明方法では、炭酸エステルとともにケトン又はアルデヒド類が生成するが、ケトン及びアルデヒド類はアルコール類との反応により容易にアセタール化合物に変換されるので、回収、再利用が可能である。

併産物のケトン及びアルデヒド類の回収、再利用の観点から、一般式 (I) で表わされるアセタール化合物及び一般式 (III) で表わされるアルコール類における基 R^3 を、互いに同一の基とする。本発明において上記の金属酸化物の使用量はいわゆる触媒量であり、通常、アセタール化合物 1 モルに対し、10 万分の 1 ～ 10 分の 1 モル、好ましくは 1 万分の 1 ～ 50 分の 1 モルである。生成した炭酸エステルは、蒸留などの常法にしたがって単離することができる。

【0018】本発明における二酸化炭素とアセタール化合物との反応はルイス酸触媒なしでも進行するが、ルイス酸の存在下で行うと反応が促進され、好ましい場合もある。このようなルイス酸としては、例えば次のような化合物があげられる。

$BF_3 \cdot OEt_2$

$La(OSO_2CF_3)_3$

$Sc(OSO_2CF_3)_3$

$Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$

(Et:エチル、Ph:フェニル)

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例 1

撹拌装置を具備した 20 ml 容の SUS 製のオートクレーブに、ジブチルスズオキシド 0.17 mmol、アセトンジメチルアセタール 10 mmol、メタノール 8.1 ml を仕込み、炭酸ガスボンベから液化炭酸ガスを充

填して内圧を 60 kg/cm² に調整した。その後、オートクレーブ内を撹拌しつつ 180℃ に加熱し、内圧を 2000 気圧に昇圧後、24 時間反応させた。冷却後、残存する炭酸ガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、仕込みのアセタール基準の炭酸ジメチルの収率は 79% であった。

【0020】実施例 2

二酸化炭素充填後、反応圧を 300 気圧とした以外は実施例 1 と全く同様にして反応させ分析を行ったところ、仕込みのアセタール基準の炭酸ジメチル収率は 22% であった。

【0021】比較例

ジブチルスズオキシドを用いない以外は実施例 1 と全く同様にして炭酸ジメチルの製造を行ったが、炭酸ジメチルは全く生成しなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明方法によれば、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることにより炭酸エステルを製造することができる。本発明方法において用いる二酸化炭素は毒性、腐食性がなく廉価であり、かつそれ自体取扱いの容易な金属酸化物触媒を用いるため工業的に実施するのに極めて好適であるという優れた効果を奏する。さらに本発明方法においては、適宜のアルコール類を溶媒として用いることにより、併産するケトン、アルデヒド類をアセタール化合物に変換して回収、再利用することができるという利点も有する。

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 3 月 28 日 (2000. 3. 28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】スズ酸化物の存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項 2】ルイス酸の存在下に二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 の炭酸エステルの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決する手段】本発明者は上記従来法の問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、二酸化炭素とアセタール化合物とをある種の金属酸化物の存在下に反応させると目的の炭酸エステルが得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1) スズ酸化物の存在下、二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法、及び (2) ルイス酸の存在下に二酸化炭素とアセタール化合物とを反応させることを特徴とする (1) 項記載の炭酸エステルの製造方法、を提供するものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の反応は、スズ酸化物を用いてその存在下で行うことができる。本発明方法においては、下記一般式 (II) で表されるものが好適に用いられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】一般式 (II)

$(R^4)_2SnO$

(式中、 R^4 はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表わす。)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】 R^4 で表わされるアルキル基は、鎖状、環状のいずれでもよく、直鎖でも分枝鎖でもよいが、好ましくは低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数1

～4である。具体的には例えば、メチル、エチル、n-ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数7～12であり、具体的にはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、2-ナフチルエチルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアルケニル基は好ましくは炭素数2～10であり、鎖状、環状のいずれでもよい。具体的には例えばシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、ビニル、アリルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアリール基は、好ましくは炭素数6～14であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどが挙げられる。またスズ酸化物は式 (II) を単位とする会合体であってもよい。以下にスズ酸化物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

フロントページの続き

(72)発明者 増田 隆志

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 佐古 猛

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA11 BA30 BA34
BA44 BA67 BE41 BT40 KA54
4H039 CA66 CF30